

平成 30 年 8 月 29 日現在

機関番号：10103

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17687

研究課題名(和文)新奇反強磁性を示す近藤半導体の解明にむけた高温高压合成法からのアプローチ

研究課題名(英文) An approach from high pressure and high temperature method in order to clarify the mechanism of Kondo semiconductor with novel antiferromagnetic properties.

研究代表者

川村 幸裕 (Kawamura, Yukihiro)

室蘭工業大学・工学研究科・助教

研究者番号：70612430

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Fe, Ru, Os)は通常同時には起こりえない反強磁性秩序と近藤半導体状態を同時に発現する。

その機構解明を最終目標として、「高温高压合成法による関連物質の新物質・物性探索」と「低温高压下の結晶構造の変化の観測」をおこなった。

研究の結果、結晶のa,b,c三つの軸の内a,c軸方向への縮みが物性への影響が大きいこと、温度変化による結晶の縮み方がTのサイトを変化させても等しく、温度依存性の比較が重要であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T = Ru, Os) shows antiferromagnetic ordering and Kondo semiconducting behavior due to the hybridization between 4f electrons of Ce and conduction electrons.

Because these two phenomena are not believed to happen at the same time, the final goal of this study is to clarify a mechanism behind these behavior. The purpose of this study is “Searching new material by high temperatures and high pressures” and “Investigating crystal structure at low temperatures and under high pressures” so that we can investigate CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> from different point of views.

We revealed that the shrinkage along a and c axis largely affects physical properties and clarified that the temperature dependence of shrinkage in the crystal structure is insensitive to changing T site.

研究分野：強相関電子系

キーワード：希土類化合物 反強磁性 近藤半導体 高温高压合成法 放射光粉末X線回折 単結晶構造解析 低温高压下 構造物性

## 1. 研究開始当初の背景

### 【高い反強磁性転移温度と近藤半導体】

Ce $T_2$ Al $_{10}$  ( $T = \text{Fe, Ru, Os}$ )はCeの4f電子状態に起因した特異な反強磁性転移と近藤半導体的な挙動を示すことから注目を集め、国内外の多くのグループで精力的な研究が行われてきた。CeRu $_2$ Al $_{10}$ は $T_N \sim 27 \text{ K}$ で反強磁性を示すが、これが予想の100倍を超えると指摘された。一方でCeFe $_2$ Al $_{10}$ は近藤半導体と報告のあった物質である。CeOs $_2$ Al $_{10}$ は反強磁性と近藤半導体の両方の性質をもつことが報告されている。

### 【局在スピン系と遍歴電子系の共存】

CeRu $_2$ Al $_{10}$ に約2 GPaの圧力を加えるとCeOs $_2$ Al $_{10}$ の物性に、約4 GPaの圧力を加えるとCeFe $_2$ Al $_{10}$ の物性に近くなる。この系では圧力により特異な相転移は消失するが、その消失近傍の圧力下で近藤半導体的なふるまいが顕著に現れる。反強磁性はCeの4f電子がCeサイトにほぼ局在した「局在スピン系」であられるが、近藤半導体は4f電子が結晶中に遍歴した「遍歴電子系」で現れる。この点から「局在スピン系」と「遍歴電子系」が共存するCe $T_2$ Al $_{10}$ は奇妙である。

## 2. 研究の目的

本研究の最終目標はCe $T_2$ Al $_{10}$  ( $T = \text{Fe, Ru, Os}$ )に現れる特異な反強磁性と近藤半導体的な挙動の起源を解明することである。そのアプローチとして高温高压合成法による関連物質の新物質・物性探索、および低温高压下の結晶構造解析によって、これらの起源解明の一助となる情報を得ることが目的である。その為に必要となる測定環境の確立も目的の一つである。

## 3. 研究の方法

### 【高温高压合成法】

室蘭工業大学に設置してある川井式二段アンビル高温高压発生装置(UHP-1500)と(キュービックアンビル型高压発生装置(UHP-500))を用いて、それぞれ4 GPa級、2 GPa級の圧力下での高温高压合成をおこなった。グラファイトに電流を流しジュール熱により加熱をおこない、K熱電対(ニッケルおよびクロムを主とした合金とニッケルおよびアルミニウムを主とした合金の組み合わせの熱電対)を用いて温度を測定した。合成後の試料は粉末X線解析によって同定をおこなった。

### 【測定環境の確立】

当初予定していなかった本研究費以外の予算で新しい冷凍機を買うことができたため、物性測定に必要なマルチメーターなどを本研究費で購入し、測定できる環境の確立を行った。常圧の電気抵抗・ホール効果および圧力下の電気抵抗が1.3 Kまでの低温測定ができるようになった。

### 【単結晶構造解析】

室蘭工業大学に設置してある単結晶構造解析装置を用いて、CeRu $_2$ Al $_{10}$ とCeOs $_2$ Al $_{10}$ の室温および-160°Cまでの低温下の単結晶構造解析を行った。用いた単結晶試料はAl自己フラックス法により育成し、測定用に一辺約20  $\mu\text{m}$ の立方体に成型した。

### 【放射光X線回折】

放射光X線は高エネルギー加速器研究機構(KEK)のBL18Cでおこなった。低温高压下は時計型のダイヤモンドアンビルセルとGM冷凍機を用い、室温高压下はサイコロ型のダイヤモンドアンビルセルを用いた。ダイヤモンドの先端の径(キュレット径)は500  $\mu\text{m}$ でガasketに $\Phi 200 \mu\text{m}$ の穴をあけ、 $\Phi 150 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ 程度の試料を詰めて測定した。コリメータ径は100  $\mu\text{m}$ でX線の検出にはイメージングプレート(IP)を用いた。

## 4. 研究成果

### 【高压合成】

まず、このCeRu $_2$ Al $_{10}$ やその関連物質は過去に高温高压合成法による合成の例がないため、常圧でも合成可能なCeFe $_2$ Al $_{10}$ 、CeRu $_2$ Al $_{10}$ について合成を試み最適合成条件の確立を目指した。CeRu $_2$ Al $_{10}$ はこれまで2000°C近い温度で融解させて作った多結晶試料、1000°Cから700°C程度まで徐冷により育成した単結晶試料の報告があった。これらの結果からCeRu $_2$ Al $_{10}$ はCongruent meltであることがわかっていて、高温で合成ができることから高温が安定している可能性が高いが、本来高温高压合成法は試料を固体状態で反応させる固相反応法である。そこで常圧におけるCeの融点(795°C)やAlの融点(660°C)を超える800°C~1000°C付近と、すべて固体であると予想される500°C~600°C付近においてそれぞれ高压下で合成を試みた。その結果、高温の方がより副相の少ない物質が合成できることが分かったが、どの条件にしても副相を10%以下にすることができなかった。この系は高温高压合成法で容易に作れないことが分かったため、後述する単結晶構造解析や放射光X線回折に研究の中心を移した。

### 【単結晶構造解析】

CeRu $_2$ Al $_{10}$ とCeOs $_2$ Al $_{10}$ の室温および-160°Cまでの格子定数及び原子位置などの結晶学的パラメータを明らかにした。この情報は物性を支配するフェルミ面近傍におけるバンドの情報を得るために必要なものである。またCeRu $_2$ Al $_{10}$ とCeOs $_2$ Al $_{10}$ の格子定数の冷却による縮みの割合が等しいことがあきらかになった。これはこれら二つの物質の物性の温度依存性の比較が重要であることを意味している。

### 【放射光 X 線回折】

CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> の Ru サイトを Fe や Os で置換した系, Ce サイトを他の希土類である La, Yb, Lu で置換した系の圧力下放射光 X 線回折によりこれらの系では斜方晶の a, b, c 三つの軸のうち, b 軸方向に縮みにくいこと, それが電子密度に由来することを見出した. また, a, c 軸方向の格子の縮みに物性が大きく影響していることを見出した. これは c-f 混成が ac 方向に広がり異方性を持っており, それがこの系で発現している異常物性の起源となっているという提案を支持するものである.

#### 5. 主な発表論文等 (総件数 14 件) (研究代表者に下線)

1. Y. Kawamura, C. Sekine, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, T. Nishioka, Transport and Thermodynamic Properties of CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> Controlled by Pressure at around Critical Pressure. Materials Science Forum, 査読有, accepted (2018).
2. Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, H. Tanida, M. Sera, S. Nakano, T. Tomita, H. Takahashi, and T. Nishioka, X-ray diffraction study of CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T= Ru Os) at low temperatures and under pressures, Acta Physica Polonica A, 査読有, 131 pp.988-990 (2017).
3. K. Nishine, Y. Kawamura, J. Hayashi, and C. Sekine, High-pressure synthesis of new filled skutterudite compounds SrT<sub>4</sub>As<sub>12</sub> (T = Fe, Ru, Os), J. J. Appl. Phys., 査読有, 56 pp.05FB01 1-4 (2017).
4. C. Sekine, U. Sai, J. Hayashi, Y. Kawamura and E. Bauer, High-pressure, Synthesis and Bulk Modulus of Non-centrosymmetric Superconductor Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C, J. Phys.: Conf. Seri. 査読有, 950 pp.042028 1-4 (2017).
5. S. Deminami, Y. Kawamura, Y. Q. Chen, M. Kanazawa, J. Hayashi, T. Kuzuya, K. Takeda, M. Matsuda and C. Sekine, High-pressure Synthesis and Physical Properties of New Filled Skutterudite Compound BaOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, J. Phys.: Conf. Seri. 査読有, 950 pp.042032 1-4 (2017).
6. Y. Chen, Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda and C. Sekine, The structural, transport, and magnetic properties of Yb-filled skutterudites Yb<sub>y</sub>Fe<sub>x</sub>Co<sub>4-x</sub>Sb<sub>12</sub> synthesized under high pressure, J. Appl. Phys., 査読有, 120 pp.235105 1-9 (2016).
7. C. Sekine, H. Kato, Y. Kawamura and C.-H. Lee, High-Pressure Synthesis of Skutterudite-Type Thermoelectric Materials, Materials Science Forum, 査読有, 879 pp.1737-1742 (2016).
8. Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, H. Tanida, M. Sera, and T. Nishioka, Structural Analysis of Novel Antiferromagnetic Material CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> and Its Related Compounds under Pressure, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 85 (2016) 044601.
9. Y. Chen, Y. Kawamura, J. Hayashi, and C. Sekine, Enhanced thermoelectric performance of optimized Yb-filled and Fe-substituted skutterudite compounds Yb<sub>0.6</sub>Fe<sub>x</sub>Co<sub>4-x</sub>Sb<sub>12</sub>, J. J. Appl. Phys., 査読有, 55 pp.04EJ02 1-5 (2016).
10. Y. Chen, Y. Kawamura, J. Hayashi, and C. Sekine, Thermoelectric properties of Yb<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> prepared under high pressure, J. J. Appl. Phys., 査読有, 54 pp.055501 1-5 (2015).
11. Y. Kawamura, H. Mikage, Y. Chen, J. Hayashi, C. Sekine, H. Gotou, and Z. Hiroi, Pressure Dependence of Superconductivity in Filled Skutterudite YO<sub>s</sub>P<sub>12</sub>, Physics Procedia, 査読有, 75 pp.200-205 (2015).
12. C. Sekine, T. Ishizaka, K. Nishine, Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, H. Gotou, and Z. Hiroi, Magnetic properties of new filled skutterudite compound BaFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>, Physics Procedia, 査読有, 75 pp.383-389 (2015).
13. Y. Kawamura, Y. Chen, T. Nakayama, R. Shirakawa, J. Hayashi, K. Takeda, and C. Sekine, Magnetic Properties of Filled Skutterudite EuFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub> under Pressure, J. Phys.: Conf. Seri., 査読有, 592 pp.012033 1-6 (2015).
14. C. Sekine, K. Ito, K. Akahira, Y. Kawamura, Y. Chen, H. Gotou, and K. Matsuhira, Investigation of ferromagnetic filled skutterudite compound EuFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>, J. Phys.: Conf. Seri., 査読有, 592 pp.012032 1-6 (2015).

〔学会発表〕（総件数 57 件，29 件省略）

【招待講演】

1. Y. Kawamura, Y. Mona, J. Sirimart, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, L. Salamakha, A. Sidorenko, H. Michor, E. Bauer, H. Gotou, J. Gouchi, Y. Uwatoko, Superconducting and Magnetic Materials under Pressure, MIER2017, 2017 年
2. Y. Kawamura, Alkaline-earth-filled skutterudites synthesized at high pressure, Emallia Conference 2016 Winter, Sapporo, Japan, 2016 December.

【基調講演】

3. Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, H. Tanida, M. Sera, and T. Nishioka, Synchrotron X-ray study of orthorhombic YbFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>-type crystal structure under pressure, 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, 2016 年

【一般講演】

4. Y. Kawamura, S. Deminami, L. Salamakha, A. Sidorenko, P. Heinrich, H. Michor, E. Bauer, and C. Sekine, Weakly Coupled Superconductor CaOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, International workshop: Novel Phenomena in Quantum Materials driven by Multipoles and Topology, ISSP, Kashiwa, Japan, 2018 April.
5. Y. Kawamura, S. Deminami, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, L. Salamakha, H. Michor, E. Bauer, J. Gouchi, Y. Uwatoko, T. Kawae, Superconductivity of Alkaline-Earth-Filled Skutterudites, SCTE2018, Vienna, Austria, 2018 March.
6. C. Sekine, K. Nishine, Y. Kawamura, K. Kuwahara, High Temperature and High Pressure Synthesis and Magnetic Properties of Arsenic-Based Filled Skutterudite compounds, SCTE2018, Vienna, Austria, 2018 March.
7. 川村幸裕, 出南真吾, 林純一, 武田圭生, Leonid Salamakha, Andrey Sidorenko, Herwig Michor, Ernst Bauer, 郷地順, 上床美也, 河江達也, 関根ちひろ, 充填スクッテルダイト化合物 AO<sub>s</sub>P<sub>12</sub> (A=Ca, Sr, Ba) の熱輸送特性 II, 日本物理学会 2018 年年次大会, 2018 年 3 月, 野田市, 東京理科大学.

8. 川村幸裕, 長内俊英, 林純一, 武田圭生, 関根ちひろ, アルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT<sub>4</sub>X<sub>12</sub> (A=Ca, Sr, Ba, T=Fe, Ru, Os, X=P, As, Sb) の体積弾性率, 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2018 年 3 月, 水戸市, 茨城県立県民文化センター.
9. 川村幸裕, 出南真吾, 林純一, 武田圭生, SALAMAKHA Leonid, MICHOR Herwig, BAUER Ernst, 郷地順, 上床美也, 河江達也, 関根ちひろ, SrOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の超伝導特性, 第 58 回高压討論会, 2017 年 11 月, 名古屋市, 名古屋大学.
10. 川村幸裕, 出南真吾, 林純一, Patrick Heinrich, Leonid Salamakha, Andrey Sidorenko, Herwig Michor, Ernst Bauer, 関根ちひろ, 充填スクッテルダイト化合物 AO<sub>s</sub>P<sub>12</sub> (A=Ca, Sr, Ba) の熱輸送特性, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月, 盛岡市, 岩手大学.
11. J. Sirimart, K. Sumioka, Y. Mona, J. Hayashi, Y. Kawamura, and C. Sekine, Thermoelectric properties of partially filled skutterudite compounds Yb<sub>x</sub>Rh<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> prepared under high pressure, MIER2017 Chiang Mai, Thailand, 2017 July.
12. Y. Mona, J. Sirimart, Y. Kawamura, and C. Sekine, Thermoelectric properties of partially filled skutterudite compounds Ce<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> prepared under high pressure, MIER2017 Chiang Mai, Thailand, 2017 July.
13. Y. Mona, J. Sirimart, Y. Kawamura, J. Hayashi, C. Sekine, High-pressure synthesis and thermoelectric properties of partially filled skutterudite compounds Ce<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, 28th Rare Earth Research Conference, Ames, Iowa, USA, 2017, Jun.
14. C. Sekine, K. Nishine, Y. Kawamura, K. Kuwahara, High-pressure synthesis and magnetic properties of ferromagnetic filled skutterudite compounds, Advanced materials-2017, Xi' an, China, 2017, Jun.
15. 川村幸裕, 林純一, 武田圭生, 関根ちひろ, 谷田博司, 世良正文, 西岡孝, CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Fe, Ru, Os) と R Ru<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (R=La, Yb, Lu) の 圧力下格子定数, 量子ビームサイエンスフェスタ第 8 回 MLF シンポジウム / 第 34 回 PF シンポジウム, 2017 年 3 月 14 日, つくば市, つくば国際会議場.

16. K. Nishine, J. Sirimart, R. Namajima, Y. Kawamura, J. Hayashi, C. Sekine, High-pressure synthesis of new filled skutterudite compounds  $\text{SrT}_4\text{As}_{12}$  (T=Fe, Ru, Os), Emallia Conference 2016 Winter, Sapporo, Japan, 2016 December.
  17. J. Sirimart, R. Nakajima, K. Nishine, Y. Mona, J. Hayashi, Y. Kawamura, C. Sekine, High-pressure synthesis and thermoelectric properties of  $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , Emallia Conference 2016 Winter, Sapporo, Japan, 2016 December.
  18. K. Ikemori, K. Suzuki, Y. Kawamura, J. Hayashi, C. Sekine, High-pressure synthesis and magnetic properties of layered rare-earth phosphide  $\text{GdZn}_3\text{P}_3$  and  $\text{DyZn}_3\text{P}_3$ , Emallia Conference 2016 Winter, Sapporo, Japan, 2016 December.
  19. Y. Kawamura, H. Mikage, J. Hayashi, K. Takeda, H. Gotou, Y. Uwatoko, and C. Sekine, Pressure dependence of superconductivity on filled-skutterudite  $\text{YT}_4\text{P}_{12}$  (T=Ru, Os), 6th International Symposium on Energy Challenges & Mechanics - towards a big picture (ECM6), Inverness, UK, 2016 August.
  20. K. Nishine, Y. Kawamura, J. Hasyashi, C. Sekine, High-pressure synthesis and superconductivity of new filled skutterudite compound  $\text{SrOs}_4\text{As}_{12}$ , The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-17) & Workshop on High-pressure Study on Superconducting (WHS), Tokyo, Japan 2016 August.
  21. R. Nakajima, J. Sirimart, K. Nishine, Y. Mona, Y. Kawamura, J. Hayashi, C. Chaichana, C. Sekine, Thermoelectric properties of skutterudite compound  $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  prepared under high pressure, The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-17) & Workshop on High-pressure Study on Superconducting (WHS), Tokyo, Japan 2016 August.
  22. K. Nishine, Y. Kawamura, N. Maruyama, K. Kuwahara, and C. Sekine, Magnetoresistance in Filled Skutterudite  $\text{EuFe}_4\text{As}_{12}$ , Rare Earths 2016, Sapporo, Japan, 2016 Jun.
  23. K. Ikemori, K. Suzuki, Y. Kawamura, C. Sekine, High-pressure Synthesis and Magnetic Properties of Rare Earth Zinc Phosphide  $\text{DyZn}_3\text{P}_3$ , Rare Earths 2016, Sapporo, Japan, 2016 Jun.
  24. Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, T. Tanida, M. Sera, S. Nakano, T. Tomita, H. Takahashi, T. Nishioka, X-ray diffraction study of  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  (T=Ru, Os) at low temperature and under pressure, CSMAG '16, Košice, Slovakia, 2016 Jun.
  25. Y. Kawamura, H. Mikage, Y. Chen, J. Hayashi, and C. Sekine, Dependence of Superconductivity in Filled-Skutterudite  $\text{YOs}_4\text{P}_{12}$ , ICM2015 Barcelona, Spain 2015 July.
  26. C. Sekine, T. Ishizaka, K. Nishine, Y. Kawamura, and H. Gotou, Magnetic properties of new filled skutterudite compound  $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ , ICM2015 Barcelona, Spain 2015 July.
  27. S. Deminami, Y. Kawamura, Y. Chen, M. Kanazawa, J. Hayashi, T. Kuzuya, K. Takeda, M. Matsuda, and C. Sekine, High-pressure synthesis and physical properties of new filled skutterudite compound  $\text{BaOs}_4\text{P}_{12}$ , Joint AIRAPT-25th & EHPRG-53rd, Madrid, Spain 2015 September.
  28. M. Kanazawa, L. Li, Y. Kawamura, T. Kuzuya, S. Hirai, T. Irifune, C. Sekine, High-pressure and high-temperature phase diagrams for heavy lanthanide sesquisulfides  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln = Yb, Lu), Joint AIRAPT-25th & EHPRG-53rd, Madrid, Spain, 2015 September.
- 〔その他〕
- ホームページ等
1. <http://www3.muroran-it.ac.jp/uhp/>
  2. [http://rdsoran.muroran-it.ac.jp/html/100000227\\_ja.html](http://rdsoran.muroran-it.ac.jp/html/100000227_ja.html)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 川村 幸裕 (Kawamura Yukihiro)
- 室蘭工業大学・工学研究科・助教
- 研究者番号：70612430